

Rec'd PCT/PTO 27 DEC 2004

*[Signature]*

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 23 JUL 2003  
WIPO  
PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 40 781.9

**Anmeldetag:** 30. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure aus-  
gehend von Acrylsäure

**IPC:** C 07 C 55/14

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

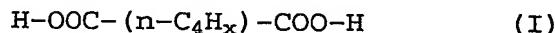
*[Signature]*

*ywallner*

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure der Formel (I)

5



mit

10

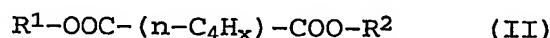
x: 6 oder 8

ausgehend von Acrylsäure

15 dadurch gekennzeichnet, daß man

a) einen Dicarbonsäurediester der Formel (II)

20



mit

25

x: 6 oder 8  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-, C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-Alkyl, Aryl, Heteroaryl und gleich oder unterschiedlich sein können

30

mit Acrylsäure umsetzt unter Erhalt einer Dicarbonsäure der Formel (I) und einem Gemisch von Acrylsäureester der Formel C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-COOR<sup>1</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-COOR<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die genannten Bedeutungen haben,

35

b) die in Schritt a) erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennt,

40

c) die in Schritt a) erhaltenen C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-COOR<sup>1</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-COOR<sup>2</sup> oder deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäure-diester dimerisiert und

d) die in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäurediester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I) spaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Spaltung von n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt d) durchführt, indem man
  - 5 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäureester in Schritt a) zurückführt,
    - 10 diesen n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt a) zu n-Butendicarbonsäure umsetzt und
    - 15 in Schritt b) n-Butendicarbonsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in Schritt d) erhaltene n-Butendicarbonsäure hydriert unter Erhalt von Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I).
  4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Spaltung von n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt d) durchführt, indem man
    - 20 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäureester in Schritt a) zurückführt,
    - 25 diesen n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt a) zu n-Butendicarbonsäure umsetzt,
    - 30 in Schritt b) n-Butendicarbonsäure erhält und diese n-Butendicarbonsäure hydriert unter Erhalt von Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I).
  5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man
    - 35 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäurediester zwischen Schritt c) und d) hydriert unter Erhalt von Adipinsäurediester und
    - 40 in Schritt d) durch Spaltung des Adipinsäurediesters Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.
  6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man
    - 45 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäurediester zwischen Schritt c) und d) hydriert unter Erhalt von Adipinsäurediester,

die Spaltung des Adipinsäurediesters gemäß Schritt d) durchführt, indem man den erhaltenen Adipinsäurediester in Schritt a) zurückführt und gemäß Schritt a) zu Adipinsäure umsetzt und

5

in Schritt b) Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Reste R<sup>1</sup> und  
10 R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl,  
n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl sind.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Reste R<sup>1</sup> und  
R<sup>2</sup> gleich sind.

15

20

25

30

35

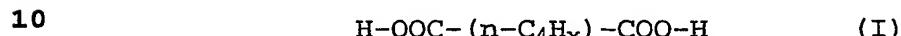
40

45

Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure ausgehend von Acrylsäure

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure der Formel (I)



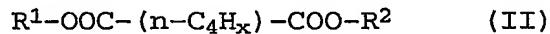
mit

15 x: 6 oder 8

ausgehend von Acrylsäure

dadurch gekennzeichnet, daß man

- 20 a) einen Dicarbonsäurediester der Formel (II)



25 mit

x: 6 oder 8

30  $\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1-$ ,  $\text{C}_2-$ ,  $\text{C}_3-$ ,  $\text{C}_4$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl und gleich oder unterschiedlich sein können

35 mit Acrylsäure umsetzt unter Erhalt einer Dicarbonsäure der Formel (I) und einem Gemisch von Acrylsäureester der Formel  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^1$  und  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die genannten Bedeutungen haben,

- b) die in Schritt a) erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennt,
- 40 c) die in Schritt a) erhaltenen  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^1$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^2$  oder deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäurediester dimerisiert und
- d) die in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäurediester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I) spaltet.

Verfahren zur Herstellung von n-Buten-dicarbonsäure-dimethyl-ester, also Dicarbonsäurediester (II) mit  $x=6$  und  $R^1=R^2=\text{Methyl}$ , ausgehend von Acrylsäuremethylester sind an sich bekannt.

- 5 So beschreibt US 3,013,066 in Beispiel XX und XXI die Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart von Rutheniumchlorid als Katalysator. In Beispiel XX wird dabei n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester nach destillativer Abtrennung aus dem Produktgemisch als Fraktion II in einer Ausbeute von nur 24 % und in Beispiel  
10 XXI als Fraktion III in einer Ausbeute von nur 37 %, bezogen jeweils auf eingesetztes Methylacrylat, erhalten.

- US 4,638,084 beschreibt in Beispiel I die Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart von Chloro-bis(ethylene)-rho-  
15 dium(I)-dimer und Silber-tetrafluoroborat als Katalysator. Bei einem Umsatz von 100 % wurde n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester in einer Ausbeute von nur 60 %, bezogen auf eingesetztes Methylacrylat, erhalten, bestimmt mittels NMR.  
20 EP-A-475 386 beschreibt die Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart spezifischer Rhodium-Komplexe als Katalysator. Gemäß Beispiel 4 wird ein Umsatz von 97 % zu n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester erzielt, bestimmt mittels NMR.  
25 Als technisch wichtiges Produkt ist allerdings üblicherweise nicht n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester gefragt, sondern eine Dicarbonsäure (I), insbesondere Adipinsäure, also Dicarbonsäure (I) mit  $x=6$ . Adipinsäure stellt ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Polymerweichmachern, von Polyesterolen,  
30 beispielsweise für Polyurethane, und ein Ausgangsmonomer zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Nylon 6.6, dar.

- Gemäß US 3,013,066, Beispiel XX und XXI, kann der bei der Dimerisierung erhaltene n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester nach  
35 Abtrennung aus dem Produktgemisch anschließend zum Adipinsäure-dimethylester hydriert und durch Verseifung des Adipinsäure-diesters die Adipinsäure erhalten werden.

- Das in US 3,013,066 beschriebene Verfahren zur Herstellung von  
40 Adipinsäure ausgehend von Acrylsäuremethylester umfaßt also nachteiligerweise eine Vielzahl von Verfahrensschritten für die Herstellung von vier Zwischenprodukten, nämlich Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester, Adipinsäure-dimethylester, wobei zu berücksichtigen ist, daß zusätzlich zu der Acrylsäureveresterung und der Hydrierung des n-Buten-dicarbonsäure-dimethylesters zu Adipinsäure-dimethylester ebenso ein Trennschritt erforderlich ist, wie nach der Verseifung des

Adipinsäure-dimethylesters die Abtrennung der erhaltenen Adipinsäure aus dem Produktgemisch.

Zudem muß der in den beschriebenen Verfahren zur Dimerisierung 5 eingesetzte Acrylsäuremethylester bekanntermaßen zunächst aus Acrylsäure durch Veresterung hergestellt werden, wobei ebenfalls mindestens ein Trennschritt zum Erhalt des Esters in Reinform erforderlich ist.

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung einer Dicarbonsäure (I), insbesondere Adipinsäure, aus Acrylsäure auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

15 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Erfindungsgemäß setzt man in Schritt a) Acrylsäure mit einem Dicarbonsäurediester der Formel (II)

20  $R^1-OOC-(n-C_4H_x)-COO-R^2$  (II)

mit

x: 6 oder 8

25 um.

In Formel (II) sind  $R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1$ -,  $C_2$ -,  $C_3$ -,  $C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, 30 s-Butyl, t-Butyl, vorzugsweise Methyl, Aryl, wie Phenyl, oder Heteroaryl, vorzugsweise sind  $R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1$ -,  $C_2$ -,  $C_3$ -,  $C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl.

35  $R^1$ ,  $R^2$  können unterschiedlich sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind  $R^1$ ,  $R^2$  gleich. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind  $R^1$  und  $R^2$  gleich und stehen beide für Methyl.

Im Falle von  $x=8$  stellt die dem Dicarbonsäureester der Formel 40 (II) zugrunde liegende Dicarbonsäure Adipinsäure dar.

Die entsprechenden Adipinsäurediester der Formel (II) und ihre Herstellung sind an sich bekannt. So können die Adipinsäurediester beispielsweise durch doppelte Carbonylierung von Butadien 45 in Gegenwart von Alkoholen, wie Methanol, erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt c) erhaltenen Butendicarbonsäureester zu Adipinsäurediester hydrieren. Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen 5 oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, 10 Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder 15 Cobalt eingesetzt werden.

Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden. 20

Der bei dieser Hydrierung erhaltene Adipinsäurediester kann vorteilhaft in Schritt a) eingesetzt werden.

25 Im Falle von  $x=6$  stellt die dem Dicarbonsäureester der Formel (II) zugrunde liegende Dicarbonsäure n-Butendicarbonsäure oder ein Gemisch isomerer n-Butendicarbonsäureester dar.

Die entsprechenden n-Butendicarbonsäurediester der Formel (II) 30 und ihre Herstellung sind an sich bekannt. So können die n-Butencarbonsäurediester beispielsweise durch Dimerisierung von Acrylsäureester, wie sie in den eingangs genannten US 3,013,066, US 4,638,084, EP-A-475 386 oder auch in J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5638-5645 oder J. Molecular Catalysis 29 (1985) 65-76 oder 35 dem erfindungsgemäßen Schritt c) nachfolgend beschrieben ist, erhalten werden.

Die in Schritt a) eingesetzte Acrylsäure sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt. So kann Acrylsäure beispielsweise durch 40 Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren erhalten werden.

Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder Zersetzung der Acrylsäure vermeiden 45

oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-piperidin-N-oxid ("4-Hydroxy-TEMPO").

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure in  
5 dem erfindungsgemäßen Verfahren teilweise oder vollständig ent-  
fernt werden. Die Entfernung der Stabilisatoren kann nach an sich  
dafür bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kri-  
stallisation, erfolgen.

10 Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure in der zuvor ein-  
gesetzten Menge verbleiben.

Weiterhin können Acrylsäureester beispielsweise durch Veresterung  
von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart ho-  
15 mogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, erhalten werden.

Die Umsetzung des Dicarbonsäureesters der Formel (II) mit Acryl-  
säure kann unkatalytisch erfolgen.

20 In einer vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines  
Homogen- oder Heterogen-Katalysators, insbesondere eines Hetero-  
gen-Katalysators, in Betracht. Als Katalysator kann vorzugsweise  
eine anorganische oder organische, Lewis- oder Brönstedt-saure  
Verbindung eingesetzt werden. Im Falle von organischen  
25 Verbindungen können vorteilhaft Ionentauscher Anwendung finden.  
Im Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Oxide  
mit sauren Zentren in Betracht, wie Zeolithen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz  
30 eines Homogen-Katalysators zusammen mit einem Heterogen-Katalysa-  
tor in Betracht. Als Katalysator kann vorzugsweise eine anorgani-  
sche oder organische, Lewis- oder Brönstedt-saure Verbindung ein-  
gesetzt werden.

35 Als Heterogen-Katalysator können im Falle von organischen  
Verbindungen vorteilhaft Ionentauscher Anwendung finden; im Falle  
von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Oxide mit  
sauren Zentren in Betracht, wie Zeolithen.

40 Als Homogen-Katalysator kann im Falle von organischen  
Verbindungen vorteilhaft p-Toluolsulfonsäure Anwendung finden; im  
Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Schwefel-  
säure oder Phosphorsäure in Betracht.

Homogen- und Heterogen-Katalysator können dabei gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden, wie zuerst den Homogen- und dann den Heterogen-Katalysator oder zuerst den Heterogen- und dann den Homogen-Katalysator.

5

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines Homogen-Katalysators in Betracht. Als Katalysator kann vorzugsweise eine anorganische oder organische, Lewis- oder Brönstedt-saure Verbindung eingesetzt werden.

10

Im Falle von organischen Verbindungen kann vorteilhaft p-Toluolsulfonsäure Anwendung finden; im Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Betracht.

15

Die Umsetzung gemäß Schritt a) kann in einem Reaktor, wie einem Rührkessel, einer Kesselkaskade, wie einer Rührkesselkaskade, oder in einer Destillationsvorrichtung, vorzugsweise einer solchen mit Reaktionsgefäß, vorteilhaft in einer Reaktivdestillationskolonne, insbesondere einer solchen mit einer Trennwand, durchgeführt werden.

Führt man die Umsetzung in einer Destillationsvorrichtung durch, so kann im Falle der Umsetzung gemäß Schritt a) in Gegenwart eines Katalysators vorteilhaft dieser Katalysator im Bereich zwischen dem Sumpf und dem Kopf der Destillationsvorrichtung eingebaut werden.

In Schritt a) erhält man ein Reaktionsgemisch, enthaltend eine Dicarbonsäure der Formel (I) und ein Gemisch von Acrylsäureester der Formel  $C_2H_3-COOR^1$  und  $C_2H_3-COOR^2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  die genannten Bedeutungen haben. Das Reaktionsgemisch kann weiterhin Dicarbonäurediester der Formel (II), Acrylsäure, Dicarbonsäuremonoester der Formel  $R^1 - OOC - (n-C_4H_x) - COOH$  oder  $HOOC - (n-C_4H_x) - COO - R^2$ , wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $x$  die bereits genannten Bedeutungen haben,  $R^1OH$ ,  $R^2OH$ , Wasser oder deren Gemische enthalten.

Gemäß erfindungsgemäßem Schritt b) trennt man die erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch ab.

Die Abtrennung gemäß Schritt b) kann dabei in einem von Schritt a) separaten Schritt erfolgen. Setzt man beispielsweise im Schritt a) einen der genannten Kessel oder der genannten Kesselkaskade ein, so kann das Produktgemisch dem Kessel oder dem letzten Kessel der Kesselkaskade entnommen und anschließend durch an-

sich bekannte Trennoperationen, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, in einem oder in mehreren Schritten die Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

5

Ein solches Verfahren ist schematisch in Abbildung 1 am Beispiel der Umsetzung von Adipinsäuredimethylester mit Acrylsäure dargestellt. In der Zeichnung bedeuten

10	MeOH:	Methanol
	ACS:	Acrylsäure
	ACS-ME:	Acrylsäuremethylester
	ADS:	Adipinsäure
	ADS-MME:	Adipinsäuremonomethylester
15	ADS-DME:	Adipinsäuredimethylester
	H2O:	Wasser
	Gerastertes Feld:	Optionaler Katalysator

In einer vorteilhaften Ausführungsform können Schritt a) und b)  
20 teilweise oder vollständig zusammen ausgeführt werden. Dabei kommt vorzugsweise die Umsetzung gemäß Schritt a) in einer Destillationsvorrichtung in Betracht.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann die Destillationsvorrichtung so betrieben werden, daß die Dicarbonsäure als von dem übrigen Reaktionsgemisch separate Komponente erhalten wird. Schematisch ist dies in Zeichnung 2 und 4, wiederum beispielhaft anhand der Umsetzung von Adipinsäuredimethylester mit Acrylsäure dargestellt, wobei die Abkürzungen die bereits genannten Bedeutungen haben.  
30

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann die Destillationsvorrichtung so betrieben werden, daß die Dicarbonsäure und mindestens einer ihrer Ester, also Dicarbonsäuremonoester,  
35 Dicarbonsäurediester oder deren Gemische, als von dem übrigen Reaktionsgemisch separate Komponente erhalten wird und aus diesem Gemisch anschließend die Dicarbonsäure abgetrennt wird. Schematisch ist dies in Zeichnung 3, wiederum beispielhaft anhand der Umsetzung von Adipinsäuredimethylester mit Acrylsäure dargestellt, wobei die Abkürzungen die bereits genannten Bedeutungen haben.  
40

Aus Schritt b) kann im Falle von  $x=8$  Adipinsäure erhalten werden.

45 Im Falle von  $x=6$  kann aus Schritt b) n-Butendicarbonsäure erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt b) erhaltene Butendicarbonsäure zu Adipinsäure hydrieren. Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytisch aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß dimerisiert man in Schritt c) die in Schritt a) erhaltenen Acrylester  $C_2H_3-COOR^1$ ,  $C_2H_3-COOR^2$  oder deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäurediester.

Verfahren zur Dimerisierung von Acrylester unter Erhalt von n-Butensäureester sind an sich bekannt.

So kann die Dimerisierung vorteilhaft in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines homogenen Katalysators, wie einer ein Element der Gruppe 8 des Periodensystems des Elemente, insbesondere Rhodium oder Ruthenium, vorzugsweise in Form eines Salzes, wie eines Chlorids, oder einer Komplexverbindung, enthaltender Katalysator. Solche Katalysatoren sowie Verfahren zur Dimerisierung von Acrylester unter Erhalt von n-Butensäureester in Gegenwart solcher Katalysatoren sind beispielsweise in den eingangs genannten US 3,013,066, US 4,638,084, EP-A-475 386 oder auch in J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5638-5645 oder J. Molecular Catalysis 29 (1985) 65-76 beschrieben.

Erfindungsgemäß spaltet man den in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäureester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I).

Verfahren zur Spaltung eines Esters unter Erhalt der entsprechenden Carbonsäure sind an sich bekannt, beispielsweise aus US-A-5,710,325 oder US-A-5,840,959.

- 5 Im Falle von  $x=6$  kann man vorteilhaft die in Schritt d) erhaltene n-Butendicarbonsäure hydrieren unter Erhalt von Adipinsäure.

Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetallocide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man im Falle von  $x=6$  die Spaltung von n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt d) durchführen, indem man den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäureester in Schritt a) zurückführt, diesen n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt a) zu n-Butendicarbonsäure umsetzt und in Schritt b) n-Butendicarbonsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.

- 35 Dabei kann man besonders vorteilhaft die in Schritt d) erhaltene n-Butendicarbonsäure hydrieren unter Erhalt von Adipinsäure.

Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

- 5 Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man im Falle von  $x=6$  den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäurediester zwischen Schritt c) und d) hydrieren unter Erhalt von Adipinsäurediester.
- 15 Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

- Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Be-
- 20 tracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.
  - 25 Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

- Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

- Durch Spaltung des Adipinsäureesters gemäß Schritt d) kann
- 35 Adipinsäure erhalten werden.

- In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man die Spaltung des Adipinsäureesters gemäß Schritt d) durchführen, indem man den erhaltenen Adipinsäureester in Schritt a) zurückführt, diesen
- 40 Adipinsäureester gemäß Schritt a) zu Adipinsäure umsetzt und in Schritt b) Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.

- Bei den in dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten destillativen Trennungen können Azeotrope auftreten, die zu im
- 45 Sinne der vorliegenden Erfindung unwesentlichen und lediglich geringfügigen Veränderungen der genannten Stoffströme führen können. Die Auftrennung solcher Azeotrope unter Erhalt der in den

erfindungsgemäßen Schritten genannten Stoffen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

### Beispiele

5

In den Beispielen 1-3 wurde als Reaktionsgefäß ein Dreihals-Rundkolben mit 500 ml Fassungsvermögen eingesetzt, der vor Versuchsbeginn mit Stickstoff gespült wurde. Der Ansatz wurde unter Röhren auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt. Von einem Ausgang 10 des Kolbens führte eine beheizte Leitung zu einer mit Trockeneis gekühlten Kühlfalle. Nach der Kühlfalle folgte, durch eine Rücklaufsperrre abgesichert, eine geregelte Vakuumpumpe.

#### Beispiel 1:

15

In der Kühlfalle wurden 21,22 g Methylacrylat und 0,13 g 4-Hydroxy-TEMPO vorgelegt. In dem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 21,80 g Adipinsäuredimethylester, 36,03 g Acrylsäure und 0,36 g 4-Hydroxy-TEMPO auf 50 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 0,23 g 20 konzentrierter Schwefelsäure zugegeben ( $t = 0$  h) und der Druck im Reaktionsgefäß auf 10 kPa geregelt.

Nach 24 Stunden ( $t = 24$  h) wurden aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle jeweils eine Probe gezogen und mittels eines HP 5890 25 Gaschromatographen mit einer HP5 Säule analysiert. Gleichzeitig wurde die Reaktionstemperatur auf 65 °C bei unverändertem Druck gesteigert. Nach 45 Stunden ( $t = 45$  h) wurde eine Probe aus dem Reaktionsgefäß und nach 65 Stunden ( $t = 65$  h) aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle jeweils eine weitere Probe gezogen und 30 ebenso analysiert.

In Tabelle 1 sind die Gewichtsanteile in Prozent bezogen auf die Summe der Gewichte der genannten fünf Komponenten in den jeweiligen Proben angegeben.

35

Tabelle 1

Zeit	0 h	24 h	24 h	45 h	65 h	65 h
	Reaktor	Reaktor	Kühl-falle	Reaktor	Reaktor	Kühl-falle
ACS-ME	0,0	1,0	100,0	0,9	0,0	5,1
ACS	47,8	44,2	0,0	41,6	30,9	94,9
ADS-DME	50,7	49,5	0,0	48,9	53,8	0,0
ADS-MME	1,5	5,0	0,0	8,1	14,2	0,0
ADS	0,0	0,3	0,0	0,6	1,2	0,0

Dabei weisen die Abkürzungen folgende Bedeutung auf:

## 12

ACS-ME	Acrylsäuremethylester
ACS	Acrylsäure
ADS-DME	Adipinsäuredimethylester
ADS-MME	Adipinsäuremonomethylester
5 ADS	Adipinsäure

Beispiel 2:

In dem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 21,78 g Adipin-  
 10 säuredimethylester, 36,03 g Acrylsäure, 0,13 g Methanol und  
 0,37 g 4-Hydroxy-TEMPO auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden  
 5,01 g Lewatit S100 G1 in der H<sup>+</sup>-Form zugegeben (t = 0 h) und der  
 Druck im Reaktionsgefäß auf 10 kPa geregelt.

15 Nach 24 Stunden (t = 24 h) wurden aus dem Reaktionsgefäß eine  
 Probe gezogen gemäß Beispiel 1 analysiert. Gleichzeitig wurden  
 0,13 g konzentrierte Schwefelsäure bei unverändertem Druck zuge-  
 geben. Nach 48 Stunden (t = 48 h) wurde jeweils eine Probe aus  
 20 dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle gezogen und ebenso analy-  
 siert.

In Tabelle 2 sind die Gewichtsanteile in Prozent bezogen auf die  
 Summe der Gewichte der genannten fünf Komponenten in den jeweili-  
 gen Proben angegeben.

25

Tabelle 2

Zeit	0 h	24 h	48 h	48 h
Probe	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Kühl- falle
ACS-ME	0,0	0,0	4,2	83,1
ACS	48,1	44,6	35,8	16,3
ADS-DME	50,4	52,1	22,2	0,0
ADS-MME	1,5	2,9	28,6	0,6
35 ADS	0,0	0,4	9,3	0,0

Beispiel 3:

In dem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 20,03 g Adipinsäu-  
 40 remonomethylester, 36,03 g Acrylsäure, 0,14 g Methanol und 0,35 g  
 4-Hydroxy-TEMPO auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 0,24 g  
 konzentrierter Schwefelsäure zugegeben (t = 0 h) und der Druck im  
 Reaktionsgefäß auf 10 kPa geregelt.

45

## 13

Nach 25 Stunden ( $t = 24$  h) wurden aus dem Reaktionsgefäß eine Probe gezogen gemäß Beispiel 1 analysiert. Nach 50 Stunden ( $t = 50$  h) wurde jeweils eine Probe aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlzelle gezogen und ebenso analysiert.

5

In Tabelle 3 sind die Gewichtsanteile in Prozent bezogen auf die Summe der Gewichte der genannten fünf Komponenten in den jeweiligen Proben angegeben.

10 Tabelle 3

Zeit	0 h	25 h	50 h	50 h
Probe	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Kühlzelle
ACS-ME	0,0	1,2	1,5	42,1
ACS	50,5	46,2	43,7	57,8
ADS-DME	0,0	10,5	12,1	0,0
ADS-MME	47,9	32,0	28,3	0,0
ADS	1,6	10,1	14,5	0,0

15 20

25

30

35

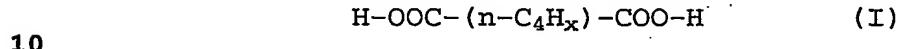
40

45

Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure ausgehend von Acrylsäure

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure der Formel (I)



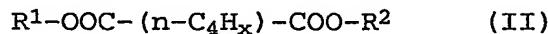
mit

15 x: 6 oder 8

ausgehend von Acrylsäure

dadurch gekennzeichnet, daß man

20 a) einen Dicarbonsäurediester der Formel (II)



mit

25

x: 6 oder 8

30  $\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1-$ ,  $\text{C}_2-$ ,  $\text{C}_3-$ ,  $\text{C}_4$ -Alkyl, Aryl, Heteroaryl und gleich oder unterschiedlich sein können

35

mit Acrylsäure umsetzt unter Erhalt einer Dicarbonsäure der Formel (I) und einem Gemisch von Acrylsäureester der Formel  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^1$  und  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die genannten Bedeutungen haben,

b) die in Schritt a) erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennt,

40 c) die in Schritt a) erhaltenen  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^1$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3-\text{COOR}^2$  oder deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäurediester dimerisiert und

d) die in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäurediester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I) spaltet.